

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-149353

(43)Date of publication of application : 22.12.1976

(51)Int.Cl.

C08L 71/04

C08K 5/53

(21)Application number : 50-073076

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1975

(72)Inventor : IZAWA SHINICHI
SUGIYAMA JUN
NAKANISHI ATSUO

(54) FLAME RETARDANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Polyphethylene ether resin composition imparted with flame retardancy and improved processability by the incorporation of a specific P compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



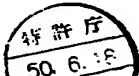
特 許 願

昭和50年6月18日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

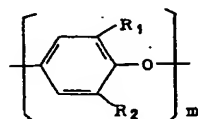
1. 発 明 の 名 称 難燃性組成物
2. 発 明 者 ナンキンセイノキイブツ
居 氏 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
氏 名 旭ダウ株式会社内
伊 澤 稔 一 (ほか2名)
3. 特 許 出 願 人
住 所 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
氏 名 旭ダウ株式会社
代表者 堀 深
4. 代 理 人 〒100
住 所 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
氏 名 有楽町ビル406号室 電話(212)7830番
(5930) 井理士 三 宅 正 夫
5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |
| (4) 委任状 | 1 通 |



明 細 書

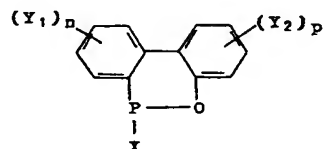
- 1 発 明 の 名 称
難燃性組成物
- 2 特 許 請 求 の 範 囲
一般式 (A) :



(A)

〔ここに、R₁、R₂は炭素数1～4のアルキル基を、mは重合度を示す。〕

で表わされるポリフェニレンエーテル20～90重量多とスチレン系重合体10～80重量多とよりなる樹脂の85～97重量多と、一般式(B)及び



(B)

(C) :

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-149353

④3公開日 昭51.(1976)12.22

②1特願昭 50-73076

②2出願日 昭50.(1975)6.18

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

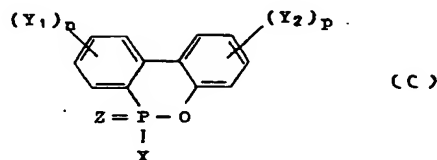
7342 45
7016 48
6023 48

⑤2日本分類

25(1)D68
25(1)C318.4
25(1)A261.4

⑤1 Int.Cl²

C08L 71/04
C08K 5/5311
(C08L 71/04
C08L 25/02)



〔ここに、Xは水素、水酸基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は炭素数1～10のアリーロキシ基を、Y₁及びY₂は各々炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を、Zは酸素または硫黄を、n、pは0～4の整数を示す。〕
で表わされるリン含有化合物の群より選ばれた少くとも一種の5～15重量多とより実質的になることを特徴とする難燃性組成物。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、難燃性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明はポリフェニレンエーテルに、スチレン系重合体を添加した樹脂組成物に対して、リン含有化合物を混合し

FP04-0105-
00WO-NC
04.7.-6
SEARCH REPORT

た難燃性組成物に関する。

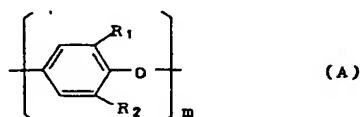
ポリフェニレンエーテルは、機械的性質、電気的特性、耐薬品性、耐熱性などがすぐれており、しかも吸水性が低く寸法安定性が良いなどの性質を備えているために、近年、非常に注目されている樹脂である。更にまた、ポリフェニレンエーテルは、すぐれた難燃性を有し、ASTM試験法D 635および、アンダーライターズラボラトリーズの規格94（以下UL-94と略記する）によつて、自己消火性と非ドリツプ性に格付けられる。しかし、ポリフェニレンエーテルの加工性が良くないことは早くから指摘されているところであり、最大の欠点であつた。その改良方法として、スチレン系重合体を添加する方法も数多く知られている。例えば、特公昭43-17812号、¹³特公昭48-52774号およびアメリカ特許¹⁴5,385,455号等には、ポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とのブレンド組成物が開示されている。また、特公昭47-1210号、¹⁵特公昭47-1782号、¹⁶特公昭47-24

25184号、¹⁷特公昭47-11105号、¹⁸特公昭46-27809号、¹⁹特開昭49-98446号、²⁰特開昭50-51150号、アメリカ特許5,586,756号、アメリカ特許5,664,977号等には、ポリフェニレンエーテル上へのスチレン系重合体のグラフト共重合体を含む樹脂組成物が開示されている。

しかるに、これらのポリフェニレンエーテルの加工性を改良した樹脂組成物は、スチレン系重合体が自己消火性も、非ドリツプ性もなく、点火すると完全に燃焼してしまう樹脂であるために、加工性を改良する目的でスチレン系重合体を添加したポリフェニレンエーテルは、燃焼性の点で、広範囲の工業的用途に不適当な材料になるという欠点を有する。

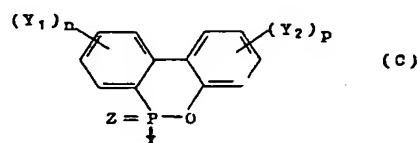
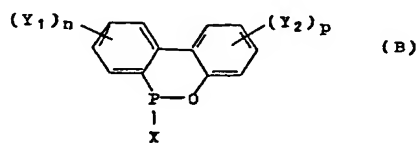
本発明の目的は、加工性及び難燃性の改良されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は、一般式(A)：



（ここに、R₁及びR₂は各々炭素数1～4のアルキル基を示し、mは重合度を示す。）

により表わされるポリフェニレンエーテル20～90重量部（樹脂重量基準）とスチレン系重合体10～80重量部（樹脂重量基準）とよりなる樹脂部分85～97重量部（全組成物基準）と、一般式(B)及び(C)：



〔ここに、Xは水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は、炭素数1～10のアリーロキシ基を、Y₁及びY₂は各々炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を、Zは酸素または硫黄を、n、pは0～4の整数を示す。〕により表わされるリン含有化合物の群より選ばれた少くとも一種の化合物5～15重量部（全組成物基準）とより実質的になることを特徴とする難燃性組成物を提供する。

本発明の上記ポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジエチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-プロピルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジプロピルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-エチル-6-プロピルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-ブチルフエニレン-1,

4-エーテル)、ポリ(2-エテル-6-ブチルフエニレン-1,4-エーテル)などが挙げられる。本発明の目的に最も好都合なポリフエニレンエーテルは、ポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)である。このポリマーは、スチレン系重合体との混合性にすぐれ、各種の割合の樹脂組成物が作り易いばかりでなく、リン含有化合物との相乗作用による難燃性の付与にもすぐれた効果を発揮する。

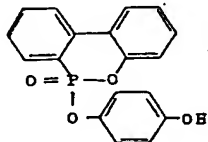
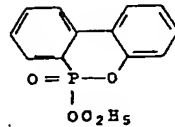
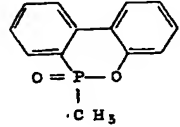
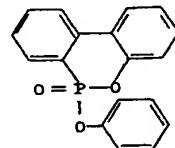
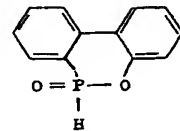
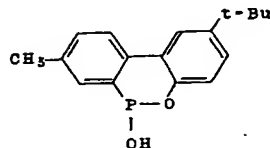
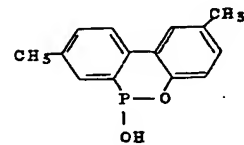
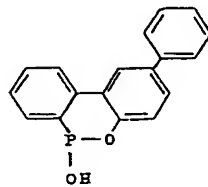
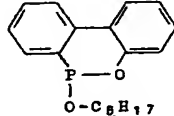
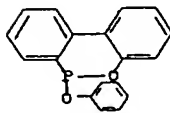
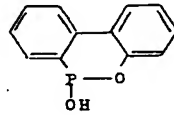
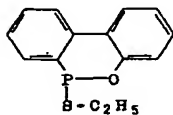
本発明を実施するに際して好ましいポリフエニレンエーテルの数平均分子量は、6,000～50,000、更に好ましくは、7,000～25,000の範囲から選ばれる。数平均分子量が6,000以下のポリフエニレンエーテルを用いると、樹脂組成物の物性、特にクリープ特性が著しく低下するので好ましくなく、50,000以上の高分子量体を用いると加工性が著しく低下し、スチレン系重合体の劣化などを起して物性バランスが保てず好ましくない。

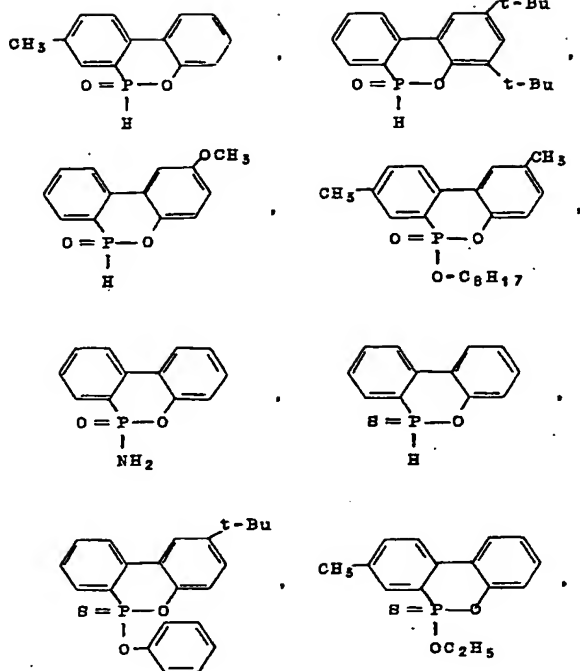
本発明にいうスチレン系重合体とは、数平均分

子量が好ましくは50,000～200,000、更に好ましくは60,000～150,000の範囲であるスチレン系化合物を主体としてなる重合体を指す。スチレン系化合物とは、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、エチルスチレンなどが具体例として挙げられる。これらはその重合に際して、共重合可能なビニル化合物、例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブタジエンなどと共重合せしめることもできる。更に、スチレン系重合体には、通常知られているゴム補強された樹脂も包含される。たとえば、ゴム補強ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂なども本発明の範囲に含まれる。スチレン系重合体の全樹脂部分中に占める割合は、10～80重量%、更に好ましくは、15～75重量%の範囲である。10重量%以下の含有量では組成物に対して充分な加工

性を付与することができず、また、80重量%以上加えると、本発明のリン含有化合物との混合によつては、難燃性組成物とすることが不可能である。スチレン系重合体の数平均分子量が50,000以下では、樹脂の物性、特に衝撃強度、クリープ特性などが低下するので好ましくなく、200,000以上になると、成形加工性に良くない影響があらわれ、加工時の組成物の熱劣化や、残留物による成形品の衝撃抵抗の低下など好ましくない現象につながる。

一般式(B)または(C)で示される本発明のリン含有化合物の具体例を以下に構造式で示す。





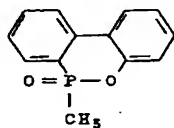
本発明の効果を発揮するリン含有化合物の含有

安定剤などを含有させうることは勿論である。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明する。実施例中部及び多はそれぞれ重量部及び重量多を表わす。

実施例 1

数平均分子量が18,000であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)40部、アクリロニトリル含有量が平均5多で、スチレン-ブタジエン共重合ゴム含有量が10多であるゴム補強したスチレン-アクリロニトリル共重合体60部および次式に示すリン含有化合物8部を、ブレンダーでよく混合した後、220～



280℃に保持した押出機を用いて熔融混練しペレットとした。こうして得られた混合樹脂は、250℃、600 kg/cm^2 の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度460 kg/cm^2

量は、全組成物に対して、5～15重量多、好ましくは、5～12重量多の範囲から選ばれる。リン含有化合物の量が5多以下の時は、UL-94の試験法で、自己消火性および非ドリフ性となる性能を付与することが出来ず好ましくない。また、15重量多以上添加する時は、樹脂物性、特に熱変形温度および衝撃強度を実用的に使用しうる範囲に保持しえず好ましくない。

本発明に用いる、一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)であらわされるリン含有化合物はそれ自体公知であり、特公昭49-45597号にその製造方法が開示されている。

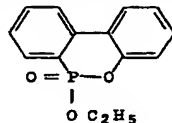
本発明の組成物を得るための方法には格別の制限はなく、如何なる方法によつて混合しても差支えない。好ましい方法の一例を挙げれば、組成物を形成すべき樹脂およびリン含有化合物をドライブレンダーでよく混合した後、押出機を用いて熔融混練し、ペレット状に切断する。

本発明の組成物には、必要に応じ、他の添加剤、例えば可塑剤、顔料、補強剤、充填材、増量剤、

(ABTMD658による-以下同じ)、アイゾット衝撃強度12.5 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ (ABTMD256による-以下同じ)、熱変形温度91.5℃(ABTMD648による-以下同じ)であつた。本実施例の混合樹脂の燃焼性を、UL-94の方法によりしらべた。燃焼時間の最大値は9.2秒、平均1.6秒であつた。引張りグリープテストを25℃、210 kg 荷重で実施したところ、1,000時間後の変形量は1.04多であつた。

実施例 2

数平均分子量が、21,000であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)50部、ポリブタジエンゴム8多を含有するゴム補強ポリスチレン50部および、次式に示すリン含有化合物8部をブレンダーで混合し、220～

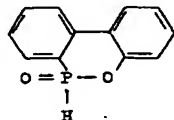


280℃に保持している押出機を用いて熔融混練

しペレットを得た。こうして得た混合樹脂は、
260℃、650 kg/cm² で射出成形することが
でき、その物性は、引張強度 560 kg/cm²、ア
イゾット衝撃強度 9.7 kg·cm/cm、熱変形温度 100.5℃
であつた。UL-94 による燃焼性は、最大 5.0
秒、平均 1.8 秒で、V-0 グレードに格付けされ
た。引張りクリープテストを、60℃、105 kg
荷重および、25℃、210 kg 荷重で実施したと
ころ、1,000 時間後の変形量は、それぞれ、
0.68% 及び 0.98% であつた。

実施例 3

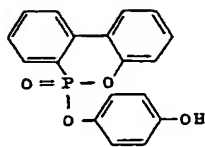
数平均分子量が、9,500 であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル) 60 部、50 部のポリブタジエンを含有するポリステレングラフトポリブタジエン 20 部および、数平均分子量が 105,000 であるポリステレン 20 部よりなる樹脂部分を、220~280℃に保持した押出機を用いて熔融混練し、混合樹脂ペレットを得た。このペレット 100 部と、次式に示すリン含有化合物 6 部とをよくブレンダーで混合し



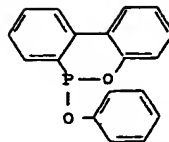
の条件で射出成形することができ、その物性は、
引張強度 590 kg/cm²、アイゾット衝撃強度
11.8 kg·cm/cm、熱変形温度 109.5℃であつ
た。UL-94 による燃焼性テストでは、燃焼時
間が、最大 7.4 秒、平均 5.1 秒で V-0 グレー
ドに格付けされた。60℃、105 kg 荷重での引
張りクリープテストでは、1,000 時間後の変形
量が 0.58% であつた。

実施例 5

実施例 5 で得た混合樹脂ペレット 100 部に、
次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブラ



た後、200~260℃に保持した押出機を用い



て熔融混練した。この樹脂組成物は、280℃、
600 kg/cm² の条件で射出成形することができ、
その物性は、引張強度 620 kg/cm²、アイゾット
衝撃強度 18.5 kg·cm/cm、熱変形温度 112℃
であつた。UL-94 による燃焼性テストでは、
燃焼時間が最大 4.9 秒、平均 2.7 秒で、V-0 グ
レードに格付けされた。引張りクリープテストを
60℃、105 kg 荷重および、25℃、210 kg
荷重で実施したところ、1,000 時間後の変形量
はそれぞれ 0.46% 及び 0.83% であつた。

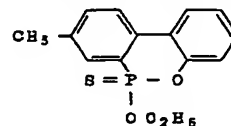
実施例 4

実施例 5 で得た混合樹脂ペレット 100 部に、
次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブレン
ダーで良く混合した後、押出機で熔融混練した。得
られた樹脂組成物は、280℃、550 kg/cm²

ダーで、250℃、20 分間熔融混練した。得ら
れた樹脂組成物のメルトインデックスは、5.5 g
/ 10 min であつた(250℃、荷重 10 kg、
ASTM D1258 の方法による - 以下同じ)、
物性は引張強度 580 kg/cm²、アイゾット衝撃強
度 12.5 kg·cm/cm、熱変形温度 111℃であつ
た。燃焼テストは、UL-94 の方法で、最大
9.5 秒、平均 4.5 秒の燃焼時間を示し、V-0 グ
レードに格付けされた。60℃、105 kg 荷重で
の引張りクリープテストでは、1,000 時間後の
変形量が 0.66% であつた。

実施例 6

実施例 5 で得た混合樹脂ペレット 100 部に、
次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブレン

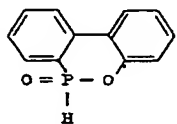
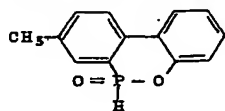


ーで良く混合した後、220~260℃に保持し
た押出機を用いて熔融混練した。この樹脂組成物

は、280℃、600 kg/cm² の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度600 kg/cm²、アイゾット衝撃強度14.5 kg・cm/cm、熱変形温度115℃であつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大8.6秒、平均4.1秒で、V-0グレードに格付けされた。引張りクリープテストを60℃、105 kg荷重および25℃、210 kg荷重で実施したところ、1,000時間後の変形量は、それぞれ0.59%及び0.79%であつた。

実施例7

数平均分子量が、15,000であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)80部と、50%のポリブタジエンを含有するポリステレングラフトポリブタジエン12部、数平均分子量が120,000であるポリステレン8部および、次式で示すリン含有化合物12部を、ブ



この混合組成物95部に、50%のポリブタジエンを含有するポリステレングラフトポリブタジエン15部を加え、200~240℃に保つた押出機で熔融混練した。得られた樹脂組成物は、240℃、500 kg/cm² の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度580 kg/cm²、アイゾット衝撃強度22.6 kg・cm/cm、熱変形温度86.5℃であつた。UL-94による燃焼テストでは、燃焼時間が最大11.5秒、平均4.9秒で、V-1グレードに格付けされた。25℃、210 kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量が1.19%であつた。

実施例8

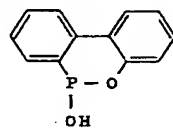
数平均分子量が、16,500であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)20部、ポリブタジエン含有量が、9.6%である

レンダーで良く混合した後、250~290℃に保持した押出機を用いて熔融混練しペレット化した。得られた混合樹脂組成物は、280℃、750 kg/cm² の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度710 kg/cm²、アイゾット衝撃強度15.5 kg・cm/cm、熱変形温度145℃、メルトインデックス1.4 g/10 minであつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が最大2.1秒、平均0.8秒で、V-0グレードに格付けされた。60℃、105 kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量は0.55%であつた。

実施例9

数平均分子量が、8,800であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)25部、数平均分子量が105,000であるポリステレン60部および次式で示すリン含有化合物10部をブレンダーで混合後、200~240℃に保持した押出機を通して熔融混練した。

ゴム補強ポリステレン80部および次式に示すリン含有化合物8部をブレンダーで良く混合した後、

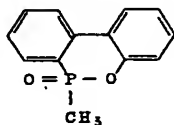


190~250℃に保持した押出機を用いて熔融混練した。得られた樹脂は、255℃、500 kg/cm² の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度565 kg/cm²、アイゾット衝撃強度19.5 kg・cm/cm、熱変形温度86.5℃であつた。UL-94による燃焼テストでは、燃焼時間が、最大16.9秒、平均9.8秒で、V-1グレードに格付けされた。25℃、210 kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量が1.25%であつた。

実施例10

数平均分子量が、12,500であるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)75部と次式に示すリン含有化合物5.5部とに

220部のトルエンを加え、100℃で50分間攪拌して均一に溶解した。



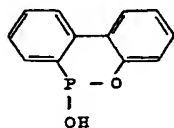
常圧下にトルエンを溜去し、更に15mmHg、120℃で5時間乾燥した。乾燥ポリマー78.5部に、50%のポリブタジエンを含むポリスチレングラフトポリブタジエン25部を加え、ブラベンダーを用い、270℃、15分間熔融混練した。得られた樹脂組成物のメルトインデックスは、 $\frac{1.1}{1.0}$ / 10 minであり、その物性は、引張強度720 kg/cm²、アイゾット衝撃強度23.5 kg・cm/cm、熱変形温度152.5℃であつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大11.9秒、平均6.4秒で、V-1グレードに格付けされた。60℃、105 kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量は0.45%であつた。

第 1 表

実 施 例	1 1	1 2	1 5	1 4	1 5	
リン化合物含有量(%)	5	5	7	9	11	
燃焼 時間 (秒)	最大	26.1	18.0	9.7	4.1	2.5
	平均	17.7	8.5	4.9	2.2	1.2
UL-94のグレード	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	

比較例1～3

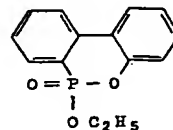
該平均重合度が、16,500であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)15部とポリブタジエン含有量が、9.6%であるゴム補強ポリスチレン85部に、次式に示すリン含有化合物を6～12部添加し、熔融混練、圧縮



成形したものの燃焼性をUL-94の方法でテストした。結果を第2表にまとめて示す。

実施例11～15

該平均重合度が、9,000であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)50部とポリブタジエン含有量が8.5%であるゴム補強ポリスチレン70部とを押出機を用いて熔融混練し、ペレットを得た。このペレット100部に対して、5～11部の量の次の式に示すリン含有化合物をブラベンダーで240℃、20分間混練し、



圧縮成形試験片を作つてUL-94による燃焼テストを実施した。得られた結果を第1表にまとめて示す。

第 2 表

比 較 例	1	2	5
リン化合物含有量(%)	6	9	12
燃 焼 時 間 (秒)			
最 大	4 1.5	2 2.5	1 0.8
平 均	2 6.5	1 4.0	6.2
下 性	あ り	あ り	あ り
UL-94のグレード	-	V-2	V-2

比較例4

リン含有化合物の量を、2.5部に減らして、実施例2を繰返した。得られた混合樹脂は、280℃650 kg/cm²で射出成形でき、その物性は、引張強度590 kg/cm²、アイゾット衝撃強度6.5 kg・cm/cm、熱変形温度115℃であつた。UL-94による燃焼性は、最大88.6秒、平均20.9秒で、難燃グレードには格付けされなかつた。

比較例5～7

リン含有化合物の量を20部に増して、実施例

2を繰返した(比較例5)。更に、樹脂部分100部中に占めるポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)の量を、65部、80部に増して、比較例5を繰返した(比較例6、7)。これらの樹脂を射出成形し、物性および燃焼性を測定した。結果をまとめて第3表に示すが、リン含有化合物が多すぎると、衝撃強度、熱変形温度が著しく低下し、燃焼時に滴下するようになるので好ましくないことをあらわしている。

樹脂部分100部中のポリフェニレンエーテルを95部にして、実施例7を繰返した。得られた混合樹脂は、500℃、900 kg/cm^2 の条件でも充分な射出成形試験片が得られず、圧縮成形試験片による物性は、引張強度750 kg/cm^2 、アイゾット衝撃強度2.5 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 、熱変形温度155℃で、メルトインデックスは、0.2 $\text{g}/10\text{min}$ であつた。本例は、ポリフェニレンエーテル含有量が多すぎると好ましくないことを示す。

第 3 表

比 較 例		5	6	7
ポリフェニレンエーテル含有量部		50	65	80
アイゾット衝撃強度($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)		5.8	2.4	2.1
熱変形温度(℃)		58.5	71.0	81.5
燃 焼 時 間 (秒)	最 大	5.5	2.0	1.0
	平 均	1.9	0.8	0.5
滴 下 性		あり	あり	あり

比較例 8

代理人 三 宅 正 夫

6. 前記以外の発明者

居 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭ダウ株式会社内
氏 名 杉 山 潤

居 所 同上
氏 名 中 西 敦 男